

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

51

Int. Cl.:

C 07 d, 49/38

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES PATENTAMT



52

Deutsche Kl.: 12 p, 9

10

11

21

22

43

Offenlegungsschrift 2 131 367

Aktenzeichen: P 21 31 367.7-44

Anmeldetag: 24. Juni 1971

Offenlegungstag: 28. Dezember 1972

Ausstellungspriorität: —

30

Unionspriorität

32

Datum: —

33

Land: —

31

Aktenzeichen: —

54

Bezeichnung: Verfahren zur Herstellung von substituierten Benzimidazolonen-(2)

61

Zusatz zu: 2 052 026

62

Ausscheidung aus: —

71

Anmelder: Farbwerke Hoechst AG, vorm. Meister Lucius & Brüning, 6000 Frankfurt

Vertreter gem. § 16 PatG: —

72

Als Erfinder benannt: Junker, Peter, Dr., Dipl.-Chem., 6231 Niederhöchstadt;
Mees, Bernhard, Dr., Dipl.-Chem., 6240 Königstein;
Ribka, Joachim, Dr., Dipl.-Chem., 6050 Offenbach

Prüfungsantrag gemäß § 28 b PatG ist gestellt

DT 2131367

2131367

FARBWERKE HOECHST AG vormals Meister Lucius & Brüning

Aktenzeichen:

HOE 71/F 146

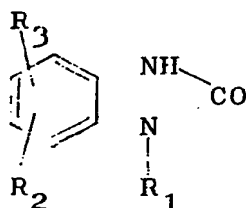
Datum: 23. Juni 1971

Dr.Ot/hka

Verfahren zur Herstellung von substituierten
Benzimidazolonen-(2)

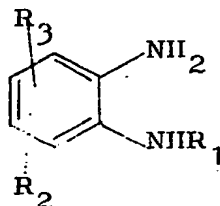
Gegenstand des Patents (Patentanmeldung
P 20 52 026.7) ist ein Verfahren zur Herstellung von
Benzimidazolon-(2), das dadurch gekennzeichnet ist, dass
man o-Phenylendiamin mit Harnstoff in Wasser bei erhöhter
Temperatur, vorzugsweise zwischen 100° C und 160° C um-
setzt.

In weiterer Ausgestaltung dieses Verfahrens wurde nun ge-
funden, dass man auch substituierte Benzimidazolone-(2)
der allgemeinen Formel



wobei R₁ ein Wasserstoffatom oder eine niedere Alkylgruppe
mit 1 bis 4 C-Atomen, beispielsweise eine Methyl- oder
Äthylgruppe, und R₂ und R₃ niedere Alkyl-, Alkoxy- oder
Acylgruppen mit jeweils 1 bis 4 C-Atomen, Halogenatome,

vorzugsweise Chlor- oder Bromatome, Hydroxy-, Carbonsäure- oder Sulfonsäuregruppen bedeuten, durch Kondensation von Harnstoff in wässriger Lösung bei erhöhten Temperaturen mit o-Phenylendiaminen der allgemeinen Formel



wobei R_1 , R_2 und R_3 die oben angegebenen Bedeutungen haben, erhält.

Die Reaktionsbedingungen hinsichtlich der Temperatur, der Konzentration und des Molverhältnisses der beiden Reaktionspartner lassen sich in relativ weiten Grenzen variieren. Man arbeitet bei Temperaturen zwischen $80 - 180^\circ \text{C}$, vorzugsweise jedoch zwischen $110 - 160^\circ \text{C}$, um eine hohe Raum/Zeitausbeute zu erhalten. Das Wasser als Reaktionsmedium kann auch ganz oder teilweise durch mit Wasser mischbare organische Lösungsmittel wie Methanol, Aethanol oder Dimethylformamid ersetzt werden. Temperaturen über 100°C erfordern die Verwendung eines Druckgefäßes. Man kann die Kondensation auch in Gegenwart von Säuren so durchführen, dass während der gesamten Reaktionszeit der pH der Lösung nicht über 5 - 6 steigt.

Die Konzentrationen von o-Phenylendiamin und Harnstoff in Wasser lassen sich in weiten Grenzen variieren. Die obere Grenze ist durch die Rührbarkeit der entstehenden Suspension gegeben, während man nach unten die Konzentrationen der Reaktionspartner nur soweit senkt, dass das entstehende

- 3 -

Benzimidazolone noch ausfällt und nicht in Lösung bleibt. Im allgemeinen wirkt sich eine Erhöhung der Konzentrationen der beiden Reaktionspartner günstig auf die Ausbeute aus. Vorzugsweise setzt man zur Erzielung einer optimalen Ausbeute und im Hinblick auf eine leichte Rührbarkeit der Reaktionsmischung pro Mol o-Phenylendiamin 300 - 400 Volumenteile Wasser ein.

Den Harnstoff setzt man zweckmässigerweise im Überschuss ein, vorzugsweise im Verhältnis 2 - 2,5 Mol pro Mol o-Phenylendiaminderivat, da er unter den Reaktionsbedingungen eine gewisse Zersetzlichkeit zeigt.

Gegenüber der bekannten Umsetzung von o-Phenylendiaminderivaten in der Harnstoffschmelze zeichnet sich das erfindungsgemässe Verfahren dadurch aus, dass Nebenreaktionen, wie etwa die Bildung von Biuret, nur spurenweise ablaufen. Dadurch fallen die Benzimidazolone (2) in einer reineren Form an und brauchen nicht umgefällt oder umkristallisiert zu werden. Ausserdem kann der Überschuss an Harnstoff geringer gehalten werden.

Das Verfahren der vorliegenden Erfindung gestattet es, anstelle von festen o-Phenylendiaminderivaten auch wässrige Lösungen hiervon einzusetzen, wie sie beispielsweise bei der Hydrierung der entsprechenden o-Nitraniline entstehen. Ebenso ist es möglich, beide Reaktionsschritte, die katalytische Hydrierung von o-Nitranilinen und die Kondensation von o-Phenylendiaminen mit Harnstoff in Wasser so miteinander zu kombinieren, dass man die Hydrierung in Gegenwart von Harnstoff vornimmt und dabei die Hydriertemperatur so wählt, dass bereits eine teilweise Kondensation des entstehenden o-Phenylendiaminderivates erfolgt.

-4-

209853/1137

Die so erhaltenen Benzimidazolone_(2) sind wertvolle Zwischenprodukte für die Herstellung von Pflanzenwuchsstoffen, Heilmitteln und Pflanzenschutzmitteln. Besondere Bedeutung haben sie als Ausgangsverbindungen von Azofarbstoffen auf der Basis von β -Oxy-naphthoylamino- und Acetoacetylamino-benzimidazolonen als Kupplungskomponenten. Diese Kupplungskomponenten können erhalten werden durch Nitrierung der Benzimidazolone und anschliessende Reduktion der Nitrogruppe zur Aminogruppe. Diese Verbindungen können dann entweder mit β -Oxynaphthoesäurechlorid oder mit Diketen zu den oben genannten Kupplungskomponenten umgesetzt werden.

Beispiel 1

In einen Autoklaven gibt man 122 Gewichtsteile 4-Methyl-o-phenylendiamin und eine Lösung von 120 Gewichtsteilen Harnstoff in 250 Volumenteilen Wasser. Man verschliesst das Gefäß und heizt unter Rühren innerhalb von 1 - 2 Stunden auf 150° C. Man hält 4 Stunden bei dieser Temperatur, kühlt dann ab und entlüftet, wobei der entstandene Ammoniak entweicht. Der ausgefallene Kristallbrei wird abgenutscht, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Man erhält 138 Gewichtsteile 5-Methyl-benzimidazolon mit einem Schmelzpunkt von 293° C. Die Ausbeute, bezogen auf eingesetztes 4-Methyl-o-phenylendiamin, beträgt 93 % der Theorie.

Beispiel 2

In einen Autoklaven werden 122 Gewichtsteile 3-Methyl-o-phenylendiamin, 130 Gewichtsteile Harnstoff und 240 Volumenteile Wasser gefüllt. Man verschliesst das Gefäß und heizt unter Rühren auf 155° C. Man hält 4 Stunden bei dieser Temperatur, kühlt ab und entlüftet, wobei der entstandene Ammoniak entweicht. Die ausgefallene Kristallmasse wird abgenutscht, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Man erhält 137 Gewichtsteile 4-Methyl-benzimidazolon mit einem Schmelzpunkt von 302 - 303° C. Die Ausbeute, bezogen auf eingesetztes 3-Methyl-o-phenylendiamin, beträgt 92 % der Theorie.

Beispiel 3

In einen Hydrierautoklaven werden 138 Gewichtsteile 4-Methoxy-2-nitranilin, 120 Gewichtsteile Harnstoff sowie 2 Gewichtsteile Nickelkatalysator zusammen mit 250 Volumenteilen Wasser eingefüllt. Die Luft im freien Volumen des Druckkörpers wird durch Überleiten von Stickstoff verdrängt, dann wird Wasserstoff aufgedrückt und unter Rühren bei 80 - 100° C hydriert. Nach beendeter Wasserstoff-Aufnahme heizt man weiter auf 150° C und hält noch 4 Stunden bei dieser Temperatur. Dann wird auf 30° C abgekühlt und entspannt. Der restliche Wasserstoff wird durch Überleiten von Stickstoff aus dem Druckgefäß verdrängt. Die stark ammoniakalische Suspension wird mit einer Lösung von 1500 Volumenteilen Wasser und 80 Gewichtsteilen Natronlauge versetzt und zum Sieden erhitzt. Nach dem vollständigen Lösen des Benzimidazolons wird vom Hydrierkatalysator geklärt und das Filtrat nach dem Abkühlen mit Salzsäure auf pH 5 - 6 gestellt. Der ausgefallene Kristallbrei wird abgenutscht und mit Wasser salzfrei gewaschen. Die Ausbeute beträgt nach dem Trocknen 151 Gewichtsteile 5-Methoxy-benzimidazolon, das entspricht 92 % der Theorie, bezogen auf eingesetzte Nitroverbindung. Die Verbindung hat einen Schmelzpunkt von 257° C.

Beispiel 4

In einen Hydrierautoklaven werden 122 Gewichtsteile N-Methylo-nitranilin, 120 Gewichtsteile Harnstoff sowie 1,5 Gewichtsteile eines Nickelkatalysators zusammen mit 250 Volumenteilen Wasser eingefüllt. Es wird wie in Beispiel 3 angegeben hydriert, und man erhöht nach beendeter Hydrierung auf 160° C und hält 4 Stunden bei dieser Temperatur. Dann wird auf 30° C

- 7 -

abgekühlt und entspannt. Der restliche Wasserstoff wird durch Überleiten von Stickstoff aus dem Druckgefäß verdrängt. Man versetzt die Suspension mit 1500 Volumenteilen Wasser und 80 Gewichtsteilen Natronlauge und erhitzt zum Sieden. Nach Lösen des Benzimidazolons wird vom Hydrierkatalysator abfiltriert und das Filtrat nach dem Abkühlen mit Salzsäure auf pH 5 - 6 gestellt. Der ausgefallene Kristallbrei wird abgenutscht und mit Wasser salzfrei gewaschen. Die Ausbeute beträgt nach dem Trocknen 142 Gewichtsteile an N-Methyl-benzimidazol-(2) mit einem Schmelzpunkt von 192°C , entsprechend 96 % der Theorie, bezogen auf eingesetzte Nitroverbindung.

Beispiel 5

In einem Hydrierautoklaven werden 182 Gewichtsteile 4-Nitro-3-aminobenzoesäure in 300 Volumenteilen Wasser und in Gegenwart von 2 Gewichtsteilen eines Nickelkatalysators hydriert. Nach beendeter Hydrierung wird unter Stickstoff vom Katalysator abfiltriert. Das Filtrat wird mit 140 Gewichtsteilen Harnstoff versetzt und in einen zweiten Autoklaven gegeben, der vorher mit Stickstoff gespült wurde. Man heizt nun die Lösung unter Rühren auf 150°C und hält 3 Stunden bei dieser Temperatur. Die weitere Aufarbeitung wird gemäss dem Beispiel 1 vorgenommen. Man erhält nach dem Trocknen 155 Gewichtsteile Benzimidazol-5-carbonsäure, das entspricht 87 % der Theorie, bezogen auf eingesetzte Nitroverbindung. Der Schmelzpunkt liegt über 360°C .

-8-

209853/1137

Beispiel 6

In einem Autoklaven werden 142 Gewichtsteile 3-Chlor-o-phenylendiamin und 130 Gewichtsteile Harnstoff in 250 Volumenteilen Wasser gemäss Beispiel 1 vier Stunden bei 150° C kondensiert. Man erhält nach dieser Methode 153 Gewichtsteile 4-Chlorbenzimidazolone mit einem Schmelzpunkt von 335° C, das entspricht einer Ausbeute von 91 % der Theorie, bezogen auf eingesetztes Diamin.

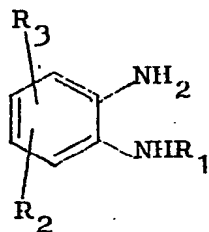
Es ist ebenso möglich, 142 Gewichtsteile 3-Chlor-o-phenylendiamin und 130 Gewichtsteile Harnstoff in 150 Volumenteilen Wasser bei 100° C miteinander reagieren zu lassen, wobei durch Zulauf von 250 Volumenteilen 30%iger Salzsäure der pH der Lösung nicht über 5 - 6 steigt. Bei einer Reaktionszeit von 4 Stunden erhält man nach dem Trocknen 164 Gewichtsteile 4-Chlorbenzimidazolone mit einem Schmelzpunkt von 335° C, das entspricht einer Ausbeute von 97 % der Theorie bezogen auf eingesetztes Diamin.

Die Tabelle zeigt weitere Beispiele, welche in der gleichen, zuvor beschriebenen Weise ausgeführt wurden:

eingesetztes Diamin	Benzimidazolon	Ausbeute	Schmelzpunkt
3,4 Diamino-benzol-sulfonsäure	Benzimidazolon-5 sulfonsäure	89 %	>350°
4-Aethoxy-o-phenylen-diamin	5-Aethoxy-benzimidazolon	91 %	273°
4-Chlor-o-phenylen-diamin	5-Chlor-benzimidazolon	92 %	323°
4-Aethyl-o-phenylen-diamin	5-Aethyl-benzimidazolon	87 %	261° - 262°
4-Hydroxy-o-phenylen-diamin	5-Hydroxy-benzimidazolon	80 %	307° - 309°
4-Fluor-o-phenylen-diamin	5-Fluor-benzimidazolon	90 %	303°
4-Brom-o-phenylen-diamin	5-Brom-benzimidazolon	88 %	336° - 337°
4-Acetyl-o-phenylen-diamin	5-Acetyl-benzimidazolon	91 %	296° - 297°
4,5-Dimethyl-o-phenylendiamin	5,6-Dimethyl-benzimidazolon	89 %	>345°
4-Methyl-2-amino-N-methylanilin	1,5-Dimethyl-benzimidazolon	88 %	199°
3,5-Dichlor-o-phenylendiamin	4,6-Dichlor-benzimidazolon	90 %	>340°
3,4,5-Trichlor-o-phenylendiamin	4,5,6-Trichlor-benzimidazolon	87 %	342°

P a t e n t a n s p r ü c h e :

1. Abänderung des Verfahrens zur Herstellung von Benzimidazol-(2) durch Umsetzung von o-Phenylendiamin mit Harnstoff in Wasser bei erhöhter Temperatur gemäss Patent Nr. (Patentanmeldung P 20 52 026.7), dadurch gekennzeichnet, dass man o-Phenylendiamine der allgemeinen Formel



- worin R₁ ein Wasserstoffatom oder eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 C-Atomen und R₂ und R₃ Alkyl-, Alkoxy- oder Acylgruppen mit jeweils 1 bis 4 C-Atomen, Halogenatome, vorzugsweise Chlor- oder Bromatome, Hydroxy-, Carbon-säure- oder Sulfonsäuregruppen bedeuten, mit Harnstoff in Wasser bei Temperaturen zwischen 80° und 180° C umsetzt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das molare Verhältnis von substituiertem o-Phenylendiamin zu Harnstoff etwa 1:2 bis 1:2,5 beträgt.
 3. Verfahren nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, dass man das substituierte o-Phenylendiamin unmittelbar vor oder während der Kondensationsreaktion durch Reduktion der entsprechenden Nitraniline herstellt.

4. Verwendung der substituierten Benzimidazolone (2) nach Anspruch 1 bis 3 für die Herstellung von Azofarbstoffen.